

Docket No.: 62807-042

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Makoto MORISHIMA, et al.

Serial No.:

Group Art Unit:

Filed: February 25, 2002

Examiner:

For: FUEL CELL, POLYELECTROLYTE AND ION-EXCHANGE RESIN USED FOR
SAME



CLAIM OF PRIORITY

#4

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicant hereby claims the priority of:

Japanese Patent Application Number 2001-388200, Filed December 20, 2001

A Certified copy will be filed in due course.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

A handwritten signature in cursive script that reads "Keith E. George".

Keith E. George
Registration No. 34,111

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 KEG:kjw
Date: February 25, 2002
Facsimile: (202) 756-8087

Docket No.: 62807-042

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Makoto MORISHIMA, et al.

Serial No.: 10/081,148

Filed: February 25, 2002

For: FUEL CELL, POLYELECTROLYTE AND ION-EXCHANGE RESIN USED
FOR SAME

Group Art Unit: 1745

Examiner:

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Honorable Commissioner for Patents and Trademarks
Washington, D. C. 20231

Sir:

At the time the above application was filed, priority was claimed based on the
following application:

Japanese Patent Application Number 2001-388200, Filed December 12, 2001

A copy of each priority application listed above is enclosed.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY



Keith E. George
Registration No. 34,111

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202)756-8000 KEG:kjw
Facsimile: (202)756-8087
Date: June 3, 2002



日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

62807-042
Makoto Morishima, et al
February 25, 2002
庁 10/081, 148

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年12月20日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-388200

[ST.10/C]:

[JP2001-388200]

出 願 人

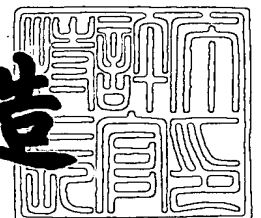
Applicant(s):

株式会社日立製作所

2002年 3月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3013408

【書類名】 特許願

【整理番号】 J5722

【提出日】 平成13年12月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 75/23

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 森島 慎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 加茂 友一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 小林 稔幸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 山賀 賢史

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 小山 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100074631

【弁理士】

【氏名又は名称】 高田 幸彦

【電話番号】 0294-24-4406

【選任した代理人】

【識別番号】 100083389

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹ノ内 勝

【電話番号】 0294-24-4406

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033123

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池、それに用いる高分子電解質及びイオン交換性樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

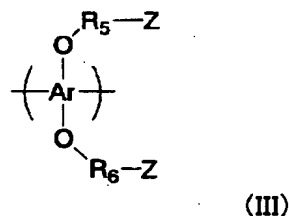
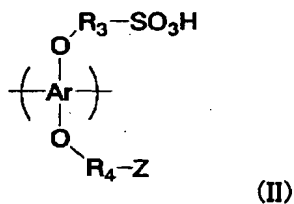
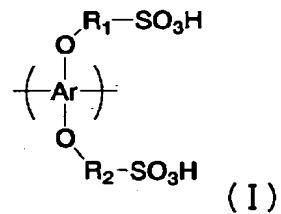
高分子電解質膜の主面の片面が陽極、他の片面が陰極で挟持された電極触媒層の形成された電極接合体の陽極側及び陰極側に夫々別個にガス拡散シートが密着して設けられ、該ガス拡散シートの外側表面に前記陽極及び前記陰極へのガス供給通路を有する導電性セパレータが設けられてなる燃料電池において、前記高分子電解質膜はスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレンであることを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】

下記、一般式 (I)、(II) 及び (III)

【化 1】

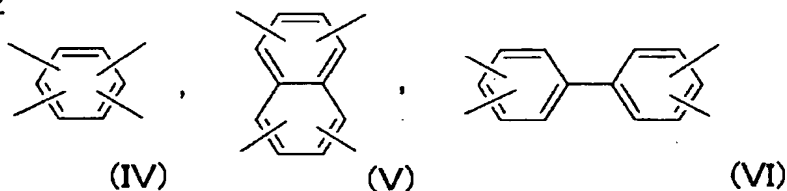
化 1



【化 2】

(式中、A r は下記の結合構造

化 2



の中の少なくとも一つであり、 $R_1 \sim R_6$ は、炭素数1から6のアルキル基からなる群からそれぞれ独立に選ばれた基であり、Zは水素或いはメチル基である。
)で表される繰り返し構造単位の中の少なくとも二つを有するアリレン共重合体を含むことを特徴とするイオン交換性樹脂。

【請求項3】

請求項2において、共重合体のイオン交換基当量重量が500～2500 g/molであることを特徴とするイオン交換性樹脂。

【請求項4】

請求項1において、高分子電解質であるスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレンが請求項2又は3に記載されたイオン交換性樹脂であることを特徴とする燃料電池。

【請求項5】

請求項2又は3において、イオン交換性樹脂が酸化カップリング重合方法を用いて製造されることを特徴とするイオン交換性樹脂の製造方法。

【請求項6】

請求項2又は3に記載のイオン交換性樹脂を溶媒に溶解する工程、前記工程で得られた樹脂溶液を基材上に塗布し塗膜を形成する工程、前記の塗膜を乾燥し溶媒を除去する工程、を有することを特徴とする高分子電解質膜の製造方法。

【請求項7】

請求項2又は3に記載のイオン交換性樹脂が多孔質シートの少なくとも表面付近の気孔部に充填され、ガス流体に対して不透性であることを特徴とする高分子電解質複合膜。

【請求項8】

請求項2又は3に記載のイオン交換性樹脂が多孔質シートの全気孔領域に完全に充填され、流体に対して不透性であることを特徴とする高分子電解質複合膜。

【請求項 9】

請求項 2 又は 3 に記載のイオン交換性樹脂を溶剤に溶かしたことを特徴とする電極触媒被服用溶液。

【請求項 1 0】

金属触媒を担持したカーボン粒子を請求項 9 に記載の電極触媒被服用溶液に分散させたことを特徴とする燃料電池用電極ペースト。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 において、金属触媒が白金又はその合金であることを特徴とする燃料電池用電極ペースト。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 又は 1 1 に記載の燃料電池用電極ペーストをスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレン系の高分子電解質膜の主面に塗布した後乾燥する工程、を有することを特徴とする電極触媒が形成された電極接合体の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 0 又は 1 1 に記載の燃料電池用電極ペーストを電子伝導性を有するガス拡散シートに塗布した後乾燥する工程、該拡散シートの塗工面をスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレン系の高分子電解質膜の主面の両側に接着する工程、を有することを特徴とする電極触媒が形成された電極接合体の製造方法。

【請求項 1 4】

ケース内に、燃料電池本体と、該燃料電池本体に供給する水素を貯蔵する水素ボンベを有するポータブル電源において、前記燃料電池が請求項 1 に記載された燃料電池であることを特徴とするポータブル電源。

【請求項 1 5】

燃料ガスを水素を含むアノードガスに改質する改質器と、前記アノードガスと酸素を含むカソードガスとから発電する燃料電池と、改質器をでた高温のアノードガスと改質器に供給する低温の燃料ガスとの間で熱を交換する熱交換器とを備える燃料電池発電装置であって、前記燃料電池が、請求項 1 に記載された燃料電

池であることを特徴とする燃料電池発電装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃料電池、水、ハロゲン化水素酸及び食塩の電気分解装置、酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等に用いられる電解質膜等に好適な耐酸化性に優れた低コストで高耐久性の高分子電解質、それを用いた高分子電解質膜、高分子電解質膜／電極接合体、及び燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

パーフルオロスルホン酸膜に代表されるフッ素系電解質は、C－F結合を有しているために化学的安定性が非常に大きい。この為に、該フッ素系電解質は上記の燃料電池用、水、食塩及びハロゲン化水素酸の電気分解装置の固体高分子電解質膜、或いはプロトン伝導性を利用して、湿度センサ、ガスセンサ、酸素濃縮器等に適用されている。

【0003】

しかし、前記フッ素系電解質は製造が特殊であるため非常に高価である。また、ハロゲン化合物は合成時及び廃棄時に環境汚染への十分な装置面での対応が必要となる。そこで、安価で環境に優しい非フッ素系のプロトン伝導体の高分子電解質が望まれている。

【0004】

安価な固体高分子電解質膜として特開平6-93114号公報にはスルホン化ポリエーテルエーテルケトン、特開平9-245818号公報、特開平11-111116679号公報にはスルホン化ポリエーテルスルホン、特表平10-503788号公報にはスルホン化アクリロニトリル－ブタジエーン－スチレンコポリマー、特表平11-510198号公報にはスルホン化ポリスルフィッド、特表平11-51555040号公報にはスルホン化ポリフェニレン等の芳香族炭化水素系電解質膜の開示がある。

上記のスルホン化芳香族炭化水素系の電解質膜は、例えばナフィオンに代表されるフッ素系電解質膜と比較して製造が容易で低コストであるが酸化劣化や脱ス

ルボン酸し易い問題がある。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はフッ素系電解質と同等以上で実用上十分な耐劣化特性を有し、低コストで製造可能な高耐久性の高分子電解質、それを用いた高分子電解質膜、高分子電解質膜／電極接合体、及び燃料電池を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は電解質膜の劣化メカニズムを検討した結果、従来のスルホン化芳香族炭化水素系の電解質膜の劣化は芳香族環に直接スルホン酸基が結合した分子構造であるため、強酸或いは高温下で芳香族環からスルホン酸基が脱離し易く、イオン伝導率が低下することを見出した。そして、この対応策として、イオン交換性のスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレンが電解質膜として優れていることをつき止め本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】

本発明の要旨は以下のとおりである。

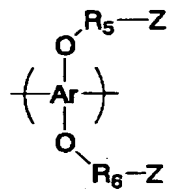
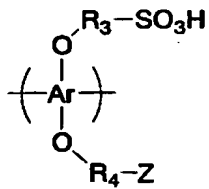
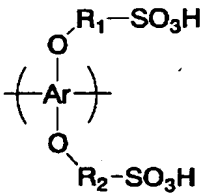
〔 1 〕 高分子電解質膜の主面の片面が陽極、他の片面が陰極で挟持された電極触媒層の形成された電極接合体（以下、高分子電解質膜／電極接合体という。）の陽極側及び陰極側に夫々別個にガス拡散シートが密着して設けられ、該ガス拡散シートの外側表面に前記陽極及び前記陰極へのガス供給通路を有する導電性セパレータが設けられてなる燃料電池において、前記高分子電解質膜はスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレンである燃料電池である。

【 0 0 0 8 】

〔 2 〕 下記、一般式（ I ）、（ II ）及び（ III ）

【化 3】

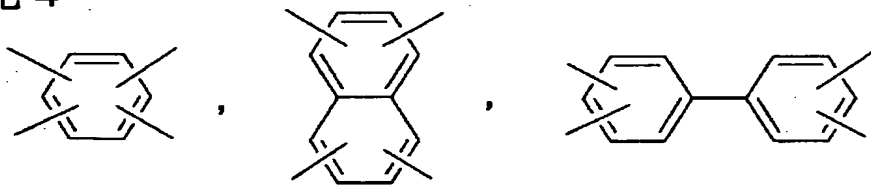
化 3



(式中、A r は下記の結合構造

【化 4】

化 4



の中の少なくとも一つであり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ は、炭素数 1 から 6 のアルキル基からなる群からそれぞれ独立に選ばれた基であり、Z は水素或いはメチル基である。

) で表される繰り返し構造単位の中の少なくとも二つを有するアリレン共重合体を含むイオン交換性樹脂である。

【0 0 0 9】

〔3〕 項〔2〕の共重合体のイオン交換基当量重量が 5 0 0 ～ 2 5 0 0 g / m o l であることが好ましい。

〔4〕 項〔1〕の高分子電解質であるスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレンが項〔2〕又は〔3〕に記載されたイオン交換性樹脂である燃料電池である。

〔5〕 項〔2〕又は〔3〕のイオン交換性樹脂が酸化カップリング重合方法を用いて製造されるイオン交換性樹脂である。

〔6〕 項〔2〕又は〔3〕に記載のイオン交換性樹脂を溶媒に溶解する工程、
前記

工程で得られた樹脂溶液を基材上に塗布し塗膜を形成する工程、前記塗膜を乾燥し溶媒を除去する工程、を有する高分子電解質膜の製造方法である。

〔7〕 項〔2〕又は〔3〕に記載のイオン交換性樹脂が多孔質シートの少なくとも表面付近の気孔部に充填され、ガス流体に対して不透性である高分子電解質複合膜である。

〔8〕 項〔2〕又は〔3〕に記載のイオン交換性樹脂が多孔質シートの全気孔領域に完全に充填され、流体に対して不透性である高分子電解質複合膜である。

〔9〕 項〔2〕又は〔3〕に記載のイオン交換性樹脂を溶剤に溶かした電極触媒被服用溶液である。

【 0 0 1 0 】

〔10〕 金属触媒を担持したカーボン粒子を、項〔9〕の電極触媒被服用溶液に分散させた燃料電池用電極ペーストである。

〔11〕 項〔10〕の金属触媒が白金又はその合金である燃料電池用電極ペーストである。

〔12〕 項〔10〕又は〔11〕に記載の燃料電池用電極ペーストをスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレン系の高分子電解質膜の主面に塗布した後乾燥する工程、を有する高分子電解質膜／電極接合体の製造方法である。

〔13〕 項〔10〕又は〔11〕に記載の燃料電池用電極ペーストを電子伝導性を有するガス拡散シートに塗布した後乾燥する工程、該拡散シートの塗工面をスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレン系の高分子電解質膜の主面の両側に接着する工程、を有する高分子電解質膜／電極接合

体の製造方法である。

[14] ケース内に、燃料電池本体と、該燃料電池本体に供給する水素を貯蔵する水素ポンペを有するポータブル電源において、前記燃料電池が項[1]に記載された燃料電池であるポータブル電源である。

[15] 燃料ガスを水素を含むアノードガスに改質する改質器と、前記アノードガスと酸素を含むカソードガスとから発電する燃料電池と、改質器をでた高温のアノードガスと改質器に供給する低温の燃料ガスとの間で熱を交換する熱交換器とを備える燃料電池発電装置であって、前記燃料電池が項[1]の燃料電池である燃料電池発電装置である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明に係る高分子電解質は、上記構造式(I)、(II)及び(III)で表される繰り返し構造単位の中の少なくとも二つを有するアリレン共重合体を含むイオン交換性樹脂である。そして、アリレン共重合体を表す上記式中のArは上記(IV)、(V)、(VI)の4価の芳香族基のいずれかである。該アリレン共重合体の分子構造はフェニレン、ナフタレン、ビフェニレンの骨格で形成されており、耐酸性、耐熱性の付与効果が大きい。

【0012】

本発明のアリレン共重合体の合成は特に限定しないが、例えば、ジャーナルオブ シンセシス オーガニック ケミストリ (J.Synth.Org.Chem.Jpn.), 1995, Vol. 53, 999に開示されているボロン酸と芳香族ハロゲン化合物から白金系触媒を用いてポリフェニレンやポリナフタレン等のポリアリレンを合成する方法がある。

【0013】

本発明の高分子電解質であるスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレンのイオン交換基当量重量は500~2500 g/molが好ましく、550~1500 g/molがより好ましい。イオン交換基当量重量が2500 g/molを越えると燃料電池の出力性能が低下することがあり、500 g/mol未満ではポリアリレン(共重合体)の耐水性が低下する

【0014】

前記イオン交換基当量重量とは、ポリアリレン（共重合体）に導入されたスルホン酸基単位モル当たりの共重合体の分子量を表し、ポリアリレン（共重合体）へのスルホン酸基の導入量を示す。その値が小さいほどスルホアルキル化度が高いことを示す。前記のイオン交換基当量重量は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトロスコピー、元素分析、酸塩基滴定法（例えば、特公平1-52866号に記載の方法）、非水酸塩基滴定法（規定液はカリウムメトキシドのベンゼン・メタノール溶液を使用）等により測定できる。

【0015】

本発明において、高分子電解質のイオン交換基当量重量を $500 \sim 2500 \text{ g/mol}$ に制御するには、上記の式（I）、（II）、（III）の配合比を適宜調整して酸化カップリング重合法によって合成することが好ましい。該合成方法は安価でかつ簡便である。

【0016】

本発明のイオン交換性樹脂は燃料電池ではスルホン酸基を有するポリアリレン（共重合体）膜の状態で使用される。前記ポリアリレン（共重合体）膜の製造方法としては、例えば、溶液状態より製膜する溶液キャスト法、溶融プレス法及び溶融押し出し法等がある。この中でも溶液キャスト法が好ましく、例えば、高分子溶液を基材上に流延塗布した後、溶媒を除去して製膜する。

【0017】

該製膜に用いる溶媒は、ポリアリレン（共重合体）を溶解した後に除去できるならば特に制限はなく、例えば、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセトアミド、 N -メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、或いは、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル、*iso*-プロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール等のアルコールやテトラヒドロフラン等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

また、上記膜の補強材として多孔質膜、不織布、フィブリルやフィラー等を本発明の効果を損なわない範囲で使用する。

【 0 0 1 9 】

本発明の高分子電解質膜の厚さは5～200 μm が好ましく、10～100 μm がより好ましい。5 μm 未満では実用に耐える膜の強度を得ることが難しく、200 μm を越えると、膜抵抗の低減つまり発電性能向上が得られ難い。溶液キャスト法で製膜する場合は膜の厚さは用いる溶液の濃度又は基材上への溶液塗布量を調整することにより制御できる。

【 0 0 2 0 】

また、本発明の電解質を製造する際に、通常の高分子に使用される架橋剤、可塑剤、安定剤、離型剤等の添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で使用する。

【 0 0 2 1 】

また、本発明の燃料用電池用の高分子電解質膜／電極接合体は、電極ペーストをスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレン系の高分子電解質膜の両側に塗布した後乾燥する工程を有する方法、或いは、電極ペーストを電子伝導性を有するガス拡散シートに塗布した後乾燥する工程、該拡散シートの塗工面をスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレン系の高分子電解質膜の主面の両側に接着する工程を有する方法により製造することが好ましい。

【 0 0 2 2 】

燃料用電池用の高分子電解質膜／電極接合体に使用されるガス拡散電極は、必要に応じて撥水剤や結着剤を含むこともできる。

【 0 0 2 3 】

前記の触媒金属としては、水素の酸化反応及び酸素の還元反応を促進する金属であればよく、例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウム、あるいはそれらの合金が挙げられる。この中でも、特に白金およびその合

金が水素の酸化反応及び酸素の還元反応を促進する効果に優れており好ましい。

【 0 0 2 4 】

前記触媒金属の粒径は、10～300オングストロームが好ましい。該触媒金属はカーボン等の担体に分散担持させることにより触媒の使用量を低減できコスト的に有利である。該触媒金属の担持量は高分子電解質膜／電極接合体（ガス拡散電極）が成形された状態で0.01～10mg/cm²が好ましい。

【 0 0 2 5 】

触媒金属の微粒子を担持する導電材としては、電子導伝性物質であれば特に限定はなく、例えば各種金属や炭素材料、導電性高分子等が挙げられる。この中でも、炭素材料が導電性及び機械強度の付与効果に優れており好ましい。

【 0 0 2 6 】

該炭素材料としては、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、およびアセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用される。

【 0 0 2 7 】

また、上記結着剤としては、本発明の電極触媒被覆用溶液を用いることが界面接着性付与から好ましいが、公知の各種バインダー樹脂も使用できる。例えば、撥水性を有し、特に耐熱性、耐酸化性の優れた、例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、およびテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体等の含ふっ素樹脂がより好ましい。また、上記撥水剤としては、例えばふっ素化カーボン等が使用される。

【 0 0 2 8 】

燃料用電池用の電解質膜と電極の接合法については、公知の方法を用いることができる。例えば、白金触媒粉を担持したカーボンをポリテトラフルオロエチレン懸濁液と混ぜ、カーボンペーパーに塗布、熱処理して触媒層を形成する。次いで、電解質膜と同一の電解質溶液を前記触媒層に塗布し、前記電解質膜とホットプレスで一体化する方法がある。また、電解質溶液を予め白金触媒粉にコーティングする方法、触媒ペーストを電解質膜に塗布する方法、電解質膜に電極を無電

解鍍金する方法、電解質膜に白金族の金属錯イオンを吸着させた後還元する方法等がある。

【 0 0 2 9 】

本発明においては、例えば、電極触媒担持カーボンに共重合体を含む高分子電解質溶液（電極触媒被覆用溶液）を添加し、均一に分散させて触媒ペーストを作製した後、該触媒ペーストを燃料電池用高分子電解質の両側に塗布し、乾燥することが好ましい。そして、前記電極触媒が、白金族金属又はその合金であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

本発明において、上記のイオン交換樹脂を電解質膜に用いて各種形態の燃料電池を提供できる。例えば、電解質膜の主面の片面が酸素極、他の片面が水素極で挟持された前記の高分子電解質膜／電極接合体の酸素極側及び水素極側に夫々別個にガス拡散シートが密着して設けられ、該ガス拡散シートの外側表面に前記酸素極及び前記水素極へのガス供給通路を有する導電性セパレータからなる固体高分子型燃料電池単セルを形成することができる。

【 0 0 3 1 】

また、ケース内に、上記の燃料電池本体と、該燃料電池本体に供給する水素を貯蔵する水素ボンベを有するポータブル電源を提供できる。

更に、燃料ガスを水素を含むアノードガスに改質する改質器と、前記アノードガスと酸素を含むカソードガスとから発電する燃料電池と、改質器をでた高温のアノードガスと改質器に供給する低温の燃料ガスとの間で熱を交換する熱交換器とを備える燃料電池発電装置を提供できる。

【 0 0 3 2 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。本発明に記載の各特性の測定方法は次のとおりである。

（１）イオン交換基当量重量

$\text{IN-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液で酸型にした測定対象物のスルホアルキル化ポリマーを密閉型のガラス容器中に精秤 a (g) し、これに過剰量の塩化カルシウム水溶液を添

加して10時間攪拌した。該反応系内に発生した塩化水素を0.1Nの水酸化ナトリウム標準水溶液（力価f）にて、指示薬にフェノールフタレインを用いて滴定b（ml）した。イオン交換基当量重量（g/mol）は下式より求めた。

$$\text{イオン交換基当量重量} = (1000 \times a) / (0.1 \times b \times f)$$

（2）燃料電池単セルの出力性能評価

電極を接合した電解質を評価セルに組み込み、燃料電池の出力性能を評価した。反応ガスには、水素／酸素を用い、共に1気圧の圧力にて、水バブラーを通して加湿した後、評価セルに供給した。ガス流量は水素60ml/min.、酸素40ml/min.、セル温度は70℃とした。電池出力性能はH201B充放電装置（北斗電工株式会社製）により評価した。

【0033】

〔実施例1〕

（1）1,4-ジ（スルホブトキシ）ベンゼンナトリウムの製造

ハイドロキノンのエタノール溶液に水酸化ナトリウムのエタノール溶液を攪拌しながら滴下する。この反応溶液にブタンサルTONを滴下し、滴下終了後80℃で、3時間加熱反応させた。前記で得られた反応溶液を冷却後、析出物を濾別し、この析出物を水より再結晶することで乳白色針状結晶の生成物を得た。

得られた生成物の¹H-NMR及び赤外線吸収（IR）スペクトルを測定した結果、1,4-ジ（スルホブトキシ）ベンゼンナトリウムであることを確認した。

IR（ $h\nu$ ）： 3025、2945、2875、1600、1055

¹H-NMR δ （ppm）： 0.92、1.42、1.65、3.87、6.81

【0034】

（2）1-メトキシ-4-スルホプロポキシベンゼンナトリウムの製造

前記（1）と同様に4-メトキシフェノールとブタンサルTONから目的物を合成した。水より再結晶することで乳白色針状結晶の生成物を得た。得られた生成物の¹H-NMR及び赤外線吸収（IR）スペクトルを測定した結果、1-メトキシ-4-スルホブトキシベンゼンナトリウムであることを確認した。

IR（ $h\nu$ ）： 3030、2940、2880、1600、1250、1055

¹H-NMR δ （ppm）： 0.92、1.42、1.65、3.80、3.87、6.81

【 0 0 3 5 】

(3) 1,4-ジ (ブトキシ) ベンゼンの製造

Macromolecules, 1 9 9 2 , vol. 2 5 , 5 1 2 5 に記載の方法でハイドロキノンと1-ブロモブタンから目的物を合成した。得られた生成物の $^1\text{H-NMR}$ 及び赤外線吸収 (IR) スペクトルを測定した結果、1,4-ジ (ブトキシ) ベンゼンであることを確認した。

IR ($\text{h}\nu$) : 3030、2940、2880、1600、1250、1055

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) : 0.96、1.49、1.73、3.90、6.82

【 0 0 3 6 】

(4) ポリフェニレン共重合体の製造

上記の1,4-ジ (スルホブトキシ) ベンゼナトリウムと1-メトキシ-4-スルホブトキシベンゼナトリウム及び1,4-ジ (ブトキシ) ベンゼンを20 : 10 : 70の割合で配合し、無水塩化第II鉄を酸化剤としニトロベンゼン中で重合反応した (Macromolecules, 1 9 9 2 , vol. 2 5 , 5 1 2 5 に記載の方法)。前記の反応溶液を5%塩酸-メタノールに投じ、析出した沈澱を濾別する。次いで、該沈澱物をミキサーによる脱イオン水洗浄と吸引濾過による回収操作を濾液が中性になるまで繰り返した後、120℃で10時間、減圧乾燥してポリマーを得た。該ポリマーのイオン交換基当量重量は680 g/molであった。また、本発明の式 (I)、(II)、(III) で表される繰り返し構造単位の比が20 : 10 : 70となる仕込みどおりの組成比の共重合体を得られていることを $^1\text{H-NMR}$ により確認した。

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) : 0.9、1.4、1.7、3.8、3.9、6.8

該ポリマーの重量平均分子量 (GPCより求めたポリスチレン換算値) は32,000であった。GPC (ゲルパメーションクロマトグラフ) の測定条件は、以下のとおりである。

GPC装置 : 東ソー株式会社製 HLC-8220GPC

カラム : 東ソー株式会社製 TSKgel SuperAWM-H \times 2本

溶離液 : NMP (10 mmol/L 臭化リチウム添加)

【 0 0 3 7 】

(5) 電解質膜の作製

前記(4)で得たポリフェニレン共重合体をN,N-ジメチルホルムアミドに溶解して20重量%の溶液を作製した。該溶液をガラス基板上に流延塗布した後、80℃、減圧状態で1時間、次いで150℃で3時間乾燥して溶媒を除去して電解質膜(I)を作成した。得られた電解質膜(I)の膜厚は32 μm 、イオン導電率は0.027 s/cmであった。

図2に作成した電解質膜(I)のイオン交換基当量重量とイオン伝導率の関係を示す。

前記の電解質膜(I)とイオン交換水20ミリリットル(ml)を内面テフロンコーティングのSUS製密閉容器に採取し、120℃で2週間保持した。その結果、2週間保持した後の電解質膜(I)のイオン導電率は初期値と殆ど変わらず、膜の状態も正常であった。

【0038】

(6) 電極ペースト及び膜/電極接合体の作製

40重量%の白金担持カーボンに、前記(4)で得たポリフェニレン共重合体をイソプルパノール/水(80:20)の混合溶媒に溶解して5重量%の溶液を作製した。該溶液を白金触媒と高分子電解質との重量比が2:1となるように添加し、均一に分散させて電極ペースト(I)を調整した。該電極ペースト(I)を前記(5)で得られた電解質膜(I)の両側に塗布した後、乾燥させて白金担持量0.25 mg/cm²の膜/電極接合体(I)を作製した。

【0039】

(7) 燃料電池単セルの耐久性試験

前記の膜/電極接合体(I)を沸騰した脱イオン水中に2時間浸漬することにより吸水させた。得られた膜/電極接合体を、図1に示す固体高分子型燃料電池単セルに組みこみ、燃料電池の出力性能を評価した。

図1に示す固体高分子型燃料電池単セルは、電解質膜1、酸素極2及び水素極3からなる実施例1の膜/電極接合体4の両電極に薄いカーボンペーパーのガス拡散電極5を密着させて、その両側から極室分離と電極へのガス供給通路の役割を兼ねた導電性のセパレータ6からなる構成である。

図 3 に燃料電池の出力性能を評価した結果を示す。

図 4 に前記固体高分子型燃料電池単セルを電流密度 300 mA/cm^2 の条件で長時間稼動試験を行った結果を示す。

【0040】

上記の構造式 (I)、(II) 及び (III) で表される繰り返し構造単位の中の少なくとも 2 つを含む共重合体からなるイオン交換性樹脂は、耐酸性及び耐高温性等の耐久性に優れ、低コスト化が可能である。この為、それを用いて高性能で高信頼性の高分子電解質、固体高分子電解質膜、高分子電解質膜／電極接合体、及び燃料電池を提供できる。更に、本発明のイオン交換樹脂は水、ハロゲン化水素酸及び食塩の電気分解、或いは酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等の電解質膜等に適用できる。

【0041】

〔実施例 2〕

(1) ポリフェニレン共重合体の製造

1,4-ジ(スルホブトキシ)ベンゼンナトリウムと1-メトキシ-4-スルホブトキシベンゼンナトリウムと1,4-ジ(ブトキシ)ベンゼンを15:10:75の割合で配合し、実施例1(4)と同じ方法でポリフェニレン共重合体を製造した。

得られたポリマーのイオン交換基当量重量は 830 g/mol であった。

本発明の式 (I)、(II)、(III) で表される繰り返し構造単位の比が15:10:75となる仕込みどおりの組成比の共重合体を得られていることを ^1H -NMRにより確認した。

^1H -NMR δ (ppm) : 0.9、1.4、1.7、3.8、3.9、6.8

該ポリマーの重量平均分子量 (GPCより求めたポリスチレン換算値) は33,000であった。

【0042】

(2) 電解質膜の作製

前記(1)で得たポリフェニレン共重合体を実施例1(5)に記載の内容と同じ方法で電解質膜(II)を作成した。得られた電解質膜(II)の膜厚は $30 \mu\text{m}$ 、イオン導電率は 0.020 S/cm であった。

図 2 に作成した電解質膜 (II) のイオン交換基当量重量とイオン伝導率の関係を示す。

前記の電解質膜 (II) とイオン交換水 2 0 m l を内面テフロンコーティングの S U S 製密閉容器に採取し、1 2 0 °C で 2 週間保持した。その結果、電解質膜 (II) のイオン導電率は初期値と殆ど変わらず、膜の状態も正常であった。

【 0 0 4 3 】

(3) 電極ペースト及び膜／電極接合体の作製

前記 (1) のポリフェニレン共重合体を用いて実施例 1 (6) に記載の内容と同じ方法で電極ペースト (II) を調整した。該電極ペースト (II) を前記 (2) で得た電解質膜 (II) の両側に塗布した後、乾燥させて白金担持量 0 . 2 5 m g / c m ² の膜／電極接合体 (II) を作製した。

【 0 0 4 4 】

(4) 燃料電池単セルの耐久性試験

前記膜／電極接合体 (II) を沸騰した脱イオン水中に 2 時間浸漬することにより吸水させた。得られた膜／電極接合体を評価セルに組みこみ、燃料電池の出力性能を評価した。図 3 に結果を示す。

前記固体高分子型燃料電池単セルを電流密度 3 0 0 m A / c m ² の条件で長時間稼動試験を行った。その結果を図 4 に示す。

【 0 0 4 5 】

[実施例 3]

(1) ポリフェニレン共重合体の製造

実施例 1 (4) と同様に 1,4-ジ (スルホブトキシ) ベンゼンナトリウムと 1-メトキシ-4-スルホブトキシベンゼンナトリウムと 1,4-ジ (ブトキシ) ベンゼンを 1 0 : 1 0 : 8 0 の割合で配合し、実施例 1 (4) と同じ方法でポリフェニレン共重合体を製造した。該ポリマーのイオン交換基当量重量は 1 0 6 0 g / m o l であった。

本発明の式 (I) 、 (II) 、 (III) で表される繰り返し構造単位の比が 1 0 : 1 0 : 8 0 となる仕込みどおりの組成比の共重合体を得られていることを ¹ H - N M R により確認した。

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) : 0.9、1.4、1.7、3.8、3.9、6.8

該ポリマーの重量平均分子量 (GPCより求めたポリスチレン換算値) は 31,000であった。

【0046】

(2) 電解質膜の作製

前記(1)で得られた共合体を用いて、実施例1の(5)と同じ方法で電解質膜(III)を作成した。得られた電解質膜(III)の膜厚は $31\ \mu\text{m}$ 、イオン導電率は $0.017\ \text{S/cm}$ であった。

図2に作成した電解質膜(III)のイオン交換基当量重量とイオン伝導率の関係を示す。

前記の電解質膜(III)とイオン交換水 $20\ \text{ml}$ を内面テフロンコーティングの SUS製密閉容器に採取し、 120°C で2週間保持した。その結果、電解質膜(II)のイオン導電率は初期値と殆ど変わらず、膜の状態も正常であった。

【0047】

(3) 電極ペースト及び膜／電極接合体の作製

前記(1)で得た共重合体を用いて実施例1(6)に記載の内容と同じ方法で電極ペースト(III)を調整した。該電極ペーストIIIを前記(2)で得られた電解質膜(III)の両側に塗布した後、乾燥させて白金担持量 $0.25\ \text{mg/cm}^2$ の膜／電極接合体(III)を作製した。

【0048】

(4) 燃料電池単セルの耐久性試験

前記膜／電極接合体(III)を沸騰した脱イオン水中に2時間浸漬することにより吸水させた。得られた膜／電極接合体を評価セルに組みこみ、燃料電池出力性能を評価した。結果を図3に示す。前記固体高分子型燃料電池単セルを電流密度 $300\ \text{mA/cm}^2$ の条件で長時間稼動試験を行った。その結果を図4に示す。

【0049】

[実施例4]

(1) ポリフェニレン共重合体の製造

実施例1(4)と同様に1,4-ジ(スルホプトキシ)ベンゼンナトリウムと1-メ

トキシ-4-スルホブトキシベンゼンナトリウムと1,4-ジ（ブトキシ）ベンゼンを10：5：85の割合で配合し、実施例1（4）と同じ方法でポリフェニレン共重合体を製造した。

該ポリマーのイオン交換基当量重量は1410g/molであった。

本発明の式（I）、（II）、（III）で表される繰り返し構造単位の比が10：5：85となる仕込みどおりの組成比の共重合体を得られていることを¹H-NMRにより確認した。

¹H-NMR δ（ppm）： 0.9、1.4、1.7、3.8、3.9、6.8

該ポリマーの重量平均分子量（GPCより求めたポリスチレン換算値）は34,000であった。

【0050】

（2）電解質膜の作製

前記（1）で得られた共重合体を用いて実施例1（5）と同じ方法での電解質膜（IV）を作成した。得られた電解質膜（IV）の膜厚は30μm、イオン導電率は0.014 S/cmであった。

図2に作成した電解質膜（IV）のイオン交換基当量重量と、イオン伝導率の関係を示す。

内面をテフロンコーティングしたSUS製密閉容器に得られた前記電解質膜（IV）とイオン交換水20ミリリットルを入れ、120℃に2週間保持した。その結果、前記電解質膜（IV）のイオン導電率は初期と変わらず、膜の状態も正常であった。

【0051】

（3）電極ペースト及び膜／電極接合体の作製

前記（1）で得たポリフェニレン共重合体を用いて、実施例1の（6）に記載の内容と同じ方法で電極ペースト（IV）を調整した。

該電極ペースト（IV）を前記（2）で得られた電解質膜（IV）の両側に塗布した後、乾燥させて白金担持量0.25mg/cm²の膜／電極接合体（IV）を作製した。

【0052】

(4) 燃料電池単セルの耐久性試験

前記膜／電極接合体 (IV) を沸騰した脱イオン水中に 2 時間浸漬することにより吸水させた。得られた膜／電極接合体を評価セルに組みこみ、燃料電池出力性能を評価した。図 3 に結果を示す。前記固体高分子型燃料電池単セルを電流密度 300 mA/cm^2 の条件で長時間稼動試験を行った。その結果を図 4 に示す。

【0053】

〔実施例 5〕

(1) ポリフェニレン共重合体の製造

実施例 1 (4) と同様に 1,4-ジ (スルホプロポキシ) ベンゼンナトリウムと 1-メトキシ-4-スルホプロポキシベンゼンナトリウムと 1,4-ジ (ブトキシ) ベンゼンを 0 : 10 : 90 の割合で配合し、実施例 1 (4) と同じ方法でポリフェニレン共重合体を製造した。該ポリマーのイオン交換基当量重量は 2230 g/mol であった。

本発明の式 (I)、(II)、(III) で表される繰り返し構造単位の比が 0 : 10 : 90 となる仕込みどおりの組成比の共重合体を得られていることを $^1\text{H-NMR}$ により確認した。

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) : 0.9、1.4、1.7、3.8、3.9、6.8

該ポリマーの重量平均分子量 (GPC より求めたポリスチレン換算値) は 32,000 であった。

【0054】

(2) 電解質膜の作製

前記 (1) で得られた共重合体を用いて、実施例 1 の (5) と同じ方法で電解質膜 (V) を作製した。得られた電解質膜 (V) の膜厚は $30 \mu\text{m}$ 、イオン導電率は 0.010 S/cm であった。

図 2 に作成した電解質膜 (V) のイオン交換基当量重量と、イオン伝導率の関係を示す。

前記の電解質膜 (V) とイオン交換水 20 ml を内面テフロンコーティングの SUS 製密閉容器に採取し、 120°C で 2 週間保持した。その結果、電解質膜 (V) のイオン導電率は初期値と殆ど変わらず、膜の状態も正常であった。

【 0 0 5 5 】

(3) 電極ペースト及び膜／電極接合体の作製

前記(1)で得られた共重合体を用いて実施例1の(6)に記載の内容と同じ方法で電極ペースト(V)を調整した。該電極ペースト(V)を前記(2)で得られた電解質膜(V)の両側に塗布した後、乾燥させて白金担持量 0.25 mg/cm^2 の膜／電極接合体(V)を作製した。

【 0 0 5 6 】

(4) 燃料電池単セルの耐久性試験

前記膜／電極接合体Vを沸騰した脱イオン水中に2時間浸漬することにより吸水させた。得られた膜／電極接合体を評価セルに組みこみ、燃料電池出力性能を評価した結果を図3に示す。前記固体高分子型燃料電池単セルを電流密度 300 mA/cm^2 の条件で長時間稼動試験を行った。その結果を図4に示す。

【 0 0 5 7 】

[実施例6]

(1) ポリ(2, 6-ジヒドロキシ-1, 5-ナフチレン)の製造

反応溶媒として予め脱気した酢酸エチルを用い、2, 6-ジヒドロキシナフタレン1等量に対し2.01当量のベンジルアミンを加え、窒素気流中で2時間加熱還流した。前記の反応溶液を冷却放置すると、2, 6-ジヒドロキシナフタレン-ベンジルアミン塩の結晶が析出する。該結晶を濾別し、室温で一晩減圧乾燥した。得られた反応物は $^1\text{H-NMR}$ の測定結果より、ポリ(2, 6-ジヒドロキシ-1, 5-ナフチレン)が選択的に得られていることを確認した。

更に、前記の2, 6-ジヒドロキシナフタレン-ベンジルアミン塩1等量に対し、3当量の塩化鉄六水和物を加え、乾燥窒素中メノウ鉢中で攪拌し、室温で24時間そのまま放置する。前記で得られた反応物を5%塩酸メタノールに投じ攪拌した後、沈殿を濾別し、該沈殿をミキサーによる脱イオン水洗浄と吸引濾過による回収操作を濾液が中性になるまで繰り返した後、 120°C で一晩減圧乾燥した。得られたポリマーの重量平均分子量(GPCより求めたポリスチレン換算値)は26,000であった。

【 0 0 5 8 】

(2) ポリ(2, 6-ジヒドロキシー-1, 5-ナフチレン)のスルホブトキシ化
反応溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミドを用い、ポリ(2, 6-ジヒドロ
キシー-1, 5-ナフチレン)、1-ブロモブタンブタンサルトン、水酸化ナトリ
ウムを60mmol:100mmol:20mmol:125mmolの割合で反応させて調製し
た。これを80℃で6時間攪拌して前記ポリ(2, 6-ジヒドロキシー-1, 5-
ナフチレン)をスルホブチル化した。前記の反応溶液をゆっくりと脱イオン水に
投じポリマーを析出させた後、前記析出物を濾別し回収した。次いで、該析出物
を1N塩酸水溶液に加えて酸処理した後、濾別し、ミキサーによる脱イオン水洗
浄と吸引濾過による回収操作を、濾液が中性になるまで繰り返した後、120℃
で一晩減圧乾燥した。¹H-NMRの測定結果より、ポリ(2, 6-ジヒドロキ
シー-1, 5-ナフチレン)のスルホブトキシ化が選択的かつ定量的になされてい
ることを確認した。該ポリマーのイオン交換基当量重量は890g/molであった
。

【0059】

(3) 電解質膜の作製

前記(2)で得られた生成物を用いて、実施例1の(5)と同じ方法で電解質
膜(VI)を作製した。得られた電解質膜(VI)の膜厚は32μm、イオン導電率
は0.017 S/cmであった。

図2に作成した電解質膜(VI)のイオン交換基当量重量と、イオン伝導率の関
係を示す。

前記の電解質膜(VI)とイオン交換水20mlを内面テフロンコーティングのS
US製密閉容器に採取し、120℃で2週間保持した。その結果、電解質膜(VI)
のイオン導電率は初期値と殆ど変わらず、膜の状態も正常であった。

【0060】

(4) 電極ペースト及び膜/電極接合体の作製

40重量%の白金担持カーボンに、前記(2)で得たポリマーの5重量%濃度
のイソプルパノール/水(80:20)の混合溶液を、白金触媒と高分子電解質との
重量比が2:1となるように添加し、均一に分散させて電極ペースト(VI)を調
整した。この電極ペースト(VI)を前記(3)で得られた電解質膜(VI)の両側

に塗布した後、乾燥させて白金担持量 0.25 mg/cm^2 の膜／電極接合体 (V I) を作製した。

【 0 0 6 1 】

(5) 燃料電池単セルの耐久性試験

前記膜／電極接合体 (VI) を沸騰した脱イオン水中に2時間浸漬することにより吸水させた。得られた膜／電極接合体を評価セルに組みこみ、燃料電池出力性能を評価した結果を図3に示す。固体高分子型燃料電池単セルを電流密度 300 mA/cm^2 の条件で長時間稼動試験を行った。その結果を図4に示す。

【 0 0 6 2 】

[実施例7]

(1) 4, 4' - ジスルホブトキシビフェニルナトリウムの製造

実施例1の(1)と同様に反応溶媒としてエタノールを用い、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、ブタンサルトン、水酸化ナトリウムを1 : 2.1 : 2.2の割合で反応させることにより調製した。反応条件は80℃で6時間加熱還流した。前記で得られた反応溶液を冷却後、沈殿を濾別し、前記沈殿を水より再結晶することで乳白色結晶を得た。上記の方法により、4, 4' - ジスルホブトキシビフェニルナトリウムが得られた。

【 0 0 6 3 】

(2) 4, 4' - ジブトキシビフェニルの製造の製造

(1)と同様に4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、1-ブロモブタン、炭酸カリウムを1 : 6 : 6の割合で反応させることにより調製した。反応条件はアセトンの還流温度で6時間加熱還流した。前記で得られた反応溶液を冷却後、炭酸カリウムを濾別し、濾液を減圧濃縮後水中に投じ、析出した沈殿を3別後エタノールより再結晶することで、4, 4' - ジブトキシビフェニルが得られた。

【 0 0 6 4 】

(3) ポリフェニレン共重合体の製造

実施例1(4)と同様に4, 4' - ジスルホブトキシビフェニルナトリウムと4, 4' - ジブトキシビフェニルを20 : 80の割合で配合し、無水塩化第II鉄を酸化剤としニトロベンゼン中で重合反応した (Macromolecules, 1992, vol

. 2 5 , 5 1 2 5 に記載の方法)。前記の反応溶液を 5 % 塩酸-メタノールに投じ、析出した沈澱を濾別する。次いで、該沈澱物をミキサーによる脱イオン水洗浄と吸引濾過による回収操作を濾液が中性になるまで繰り返した後、1 2 0 °C で 1 0 時間、減圧乾燥してポリマーを得た。該ポリマーのイオン交換基当量重量は 8 2 0 g / mol であった。

本発明の式 (I)、(III) で表される繰り返し構造単位の比が 2 0 : 8 0 となる仕込みどおりの組成比のポリフェニレン共重合体を得られていることを ¹H-NMR により確認した。該ポリマーの重量平均分子量 (GPC より求めたポリスチレン換算値) は 2 2 , 0 0 0 であった。

【 0 0 6 5 】

(4) 電解質膜の作製

前記 (3) で得られた生成物を用いて、実施例 1 の (5) と同じ方法で電解質膜 (VII) を作成した。得られた電解質膜 (VII) の膜厚は 2 9 μm、イオン導電率は 0 . 0 2 2 S / cm であった。

図 2 に作成した電解質膜 (VII) のイオン交換基当量重量と、イオン伝導率の関係を示す。

前記の電解質膜 (VI) とイオン交換水 2 0 m l を内面テフロンコーティングの S U S 製密閉容器に採取し、1 2 0 °C で 2 週間保持した。その結果、電解質膜 (VI) のイオン導電率は初期値と殆ど変わらず、膜の状態も正常であった。

【 0 0 6 6 】

(5) 電極ペースト及び膜／電極接合体の作製

4 0 重量%の白金担持カーボンに、前記 (3) の 5 重量%濃度のイソプルパノール／水 (8 0 : 2 0) の混合溶液を、白金触媒と高分子電解質との重量比が 2 : 1 となるように添加し、均一に分散させて電極ペースト (VII) を調整した。該電極ペースト (VII) を前記 (4) で得られた電解質膜 (VII) の両側に塗布した後、乾燥させて白金担持量 0 . 2 5 m g / c m ² の膜／電極接合体 (VII) を作製した。

【 0 0 6 7 】

(6) 燃料電池単セルの耐久性試験

前記膜／電極接合体（VII）を沸騰した脱イオン水中に2時間浸漬することにより吸水させた。得られた膜／電極接合体を評価セルに組みこみ、燃料電池出力性能を評価した結果を図3に示す。固体高分子型燃料電池単セルを電流密度300 mA/cm²の条件で長時間稼動試験を行った。その結果を図4に示す。

【0068】

〔比較例1〕

（1）ポリフェニレン共重合体の製造

実施例1（4）と同様に1,4-ジ（スルホブトキシ）ベンゼンナトリウムと1-メトキシ-4-スルホブトキシベンゼンナトリウムと1,4-ジ（ブトキシ）ベンゼンを20：30：50の割合で配合した他は、実施例1の（4）に記載した同じ条件で重合した。得られたポリマーのイオン交換基当量重量は410 g/molであった。

本発明の式（I）、（II）、（III）で表される繰り返し構造単位の比が20：30：50となる仕込みどおりの組成比のポリフェニレン共重合体を得られていることを¹H-NMRにより確認した。該ポリマーの重量平均分子量（GPCより求めたポリスチレン換算値）は31,000であった。

【0069】

（2）電解質膜の作製

前記（1）で得られた生成物を用いて、実施例1の（5）と同じ方法で電解質膜（I'）を作成した。得られた電解質膜（I'）の膜厚は30 μm、イオン導電率は0.054 S/cmであった。

図2に作成した電解質膜（I'）のイオン交換基当量重量と、イオン伝導率の関係を示す。

前記の電解質膜（I'）とイオン交換水20 mlを内面テフロンコーティングのSUS製密閉容器に採取し、120℃で2週間保持した。その結果、電解質膜（I'）は激しく膨潤し変形していた。

【0070】

〔比較例2〕

（1）ポリフェニレン共重合体の製造

実施例 1 (4) と同様に 1,4-ジ (スルホブトキシ) ベンゼンナトリウムと 1-メトキシ-4-スルホブトキシベンゼンナトリウムと 1,4-ジ (ブトキシ) ベンゼンを 8 : 0 : 9 2 の割合で配合し、重合した。得られたポリマーのイオン交換基当量重量は 2 6 6 0 g/mol であった。

本発明の式 (I)、(II)、(III) で表される繰り返し構造単位の比が 8 : 0 : 9 2 となる仕込みどおりの組成比の共重合体 が得られていることを $^1\text{H-NMR}$ により確認した。該ポリマーの重量平均分子量 (GPC より求めたポリスチレン換算値) は 3 0, 0 0 0 であった。

【0071】

(2) 電解質膜の作製

前記 (1) で得られた生成物を用いて、実施例 1 の (5) と同じ方法で電解質膜 (II') を作成した。得られた電解質膜 (II') の膜厚は 3 3 μm 、イオン導電率は 0. 0 0 4 S/cm であった。

図 2 に作成した電解質膜 (II') のイオン交換基当量重量と、イオン伝導率の関係を示す。

前記の電解質膜 (II') とイオン交換水 2 0 m l を内面テフロンコーティングの SUS 製密閉容器に採取し、1 2 0 $^{\circ}\text{C}$ で 2 週間保持した。その結果、電解質膜 (II') のイオン伝導率は初期と変わらず、膜の状態も正常であった。

【0072】

(3) 電極ペースト及び膜/電極接合体の作製

4 0 重量%の白金担持カーボンに、前記 (1) の 5 重量%濃度のイソプルパノール/水 (80 : 20) の混合溶液を、白金触媒と高分子電解質との重量比が 2 : 1 となるように添加し、均一に分散させて電極ペースト (II') を調整した。

該電極ペースト II' を前記 (2) で得られた電解質膜 (II') の両側に塗布した後、乾燥させて白金担持量 0. 2 5 m g / c m² の膜/電極接合体 (II') を作製した。

【0073】

(4) 燃料電池単セルの耐久性試験

前記膜/電極接合体 (II') を沸騰した脱イオン水中に 2 時間浸漬することによ

り吸水させた。得られた膜／電極接合体を評価セルに組みこみ、燃料電池出力性能を評価した結果を図 3 に示す。前記固体高分子型燃料電池単セルを電流密度 300 mA/cm^2 の条件で長時間稼動試験を行った。その結果を図 4 に示す。

【0074】

〔比較例 3〕

(1) ポリフェニレン共重合体の製造

実施例 1 (4) と同様に 1,4-ジ (スルホブトキシ) ベンゼンと 1-メトキシ-4-スルホブトキシベンゼンと 1,4-ジ (ブトキシ) ベンゼンを 30 : 20 : 50 の割合で配合した他は、実施例 7 (3) に記載した同じ条件で重合した。得られたポリマーを脱イオン水に投じててもポリマーは析出せず該ポリマーは水溶性であった。

【0075】

〔比較例 4〕

(1) 電解質膜の作製

ナフィオン膜を電解質膜として用い、燃料電池出力性能を評価した。ナフィオン膜は、 100°C の 5 % 過酸化水素水中で 30 分、続いて 100°C の 5 % 希硫酸中で 30 分浸漬した後 100°C の脱イオン水で洗浄した。

内面をテフロンコーティングした SUS 製密閉容器に、前記電解質膜とイオン交換水 20 ml を加え、 120°C で 2 週間保持した。その結果、前記電解質膜のイオン導電率は初期と変わらず、膜は膨潤変形した。

【0076】

(2) 電極ペースト及び膜／電極接合体の作製

40 重量%の白金担持カーボンに、ナフィオンの 5 重量%濃度のイソプルパノール/水 (80 : 20) の混合溶液を、白金触媒と高分子電解質との重量比が 2 : 1 となるように添加し、均一に分散させて電極ペースト (IV') を調整した。該電極ペースト (IV') を前記 (1) で得られたナフィオン膜の電解質膜の両側に塗布した後、乾燥させて白金担持量 0.25 mg/cm^2 の膜／電極接合体 (IV') を作製した。

【0077】

(3) 燃料電池単セルの耐久性試験

前記膜／電極接合体 (IV') を沸騰した脱イオン水中に2時間浸漬することにより吸水させた。得られた膜／電極接合体を評価セルに組みこみ、燃料電池出力性能を評価した。図3に結果を示す。前記固体高分子型燃料電池単セルを電流密度 300 mA/cm^2 の条件で長時間稼動試験を行った。その結果を図4に示す。

【0078】

【発明の効果】

本発明の芳香族炭化水素系イオン交換樹脂、及びそれを用いた電解質は従来のパーフロロスルホン酸系ポリマーに比べて製造が容易で安価であり、実用上十分な耐酸性、耐高温性を有する。また、本発明の電解質を用いることにより、高性能、高信頼性及びコスト低減効果の大きい電解質膜、電極被覆用溶液、膜／電極接合体、燃料電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る固体高分子型燃料電池用電池単セルの構造を示す。

【図2】

本発明に係る高分子電解質膜のイオン交換基当量重量とイオン伝導率の関係を示す。

【図3】

本発明に係る固体高分子型燃料電池用電池単セルの出力性能評価結果を示す。

【図4】

本発明に係る固体高分子型燃料電池用電池単セルの耐久性試験結果を示す。

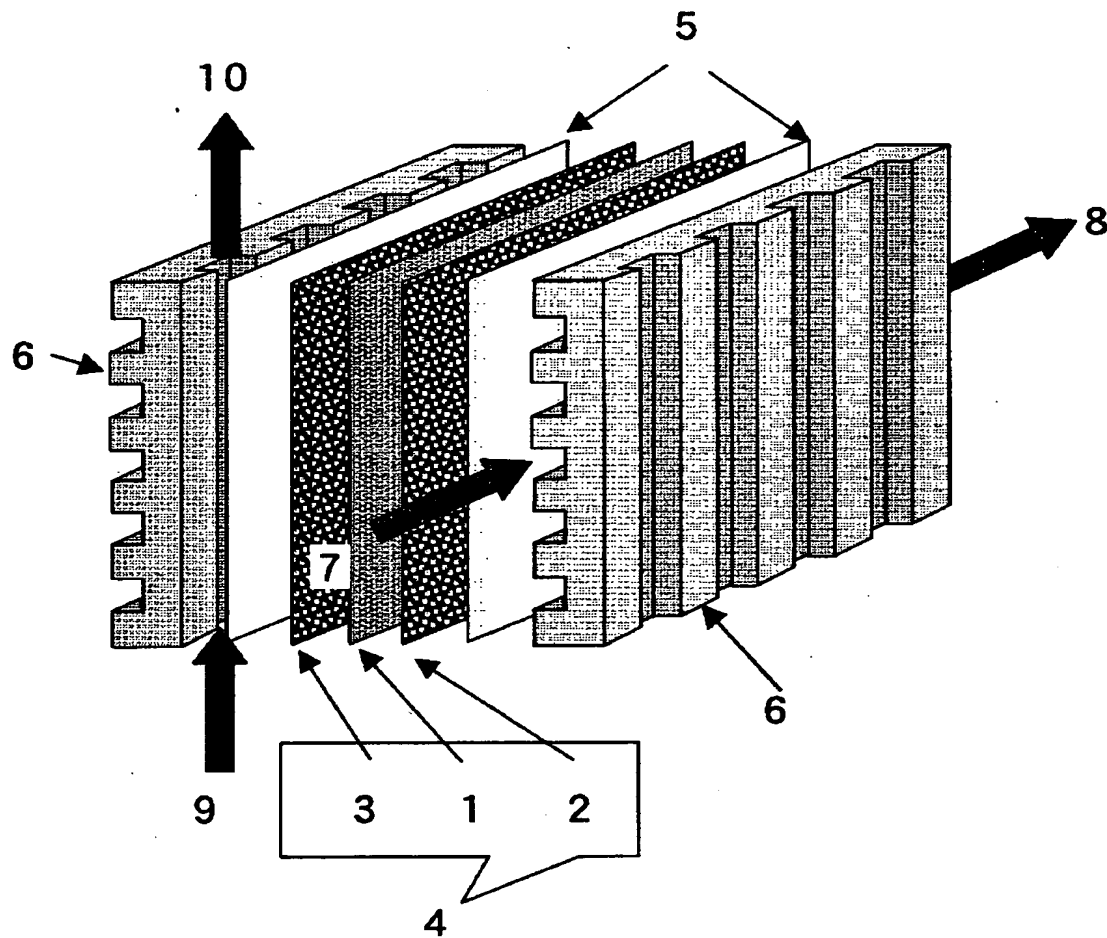
【符号の説明】

1…高分子電解質膜、2…空気極、3…酸素極、4…高分子電解質膜／電極接合体、5…ガス拡散層、6…セパレータ、7…加湿酸素、8…残留酸素、9…加湿水素、10…残留水素。

【書類名】 図面

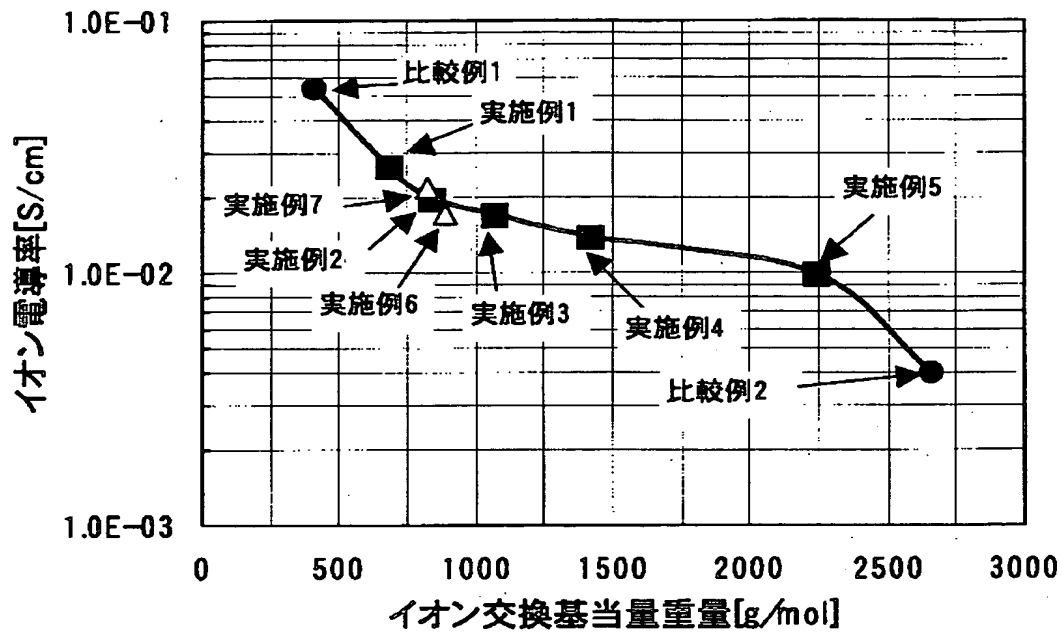
【図 1】

図 1



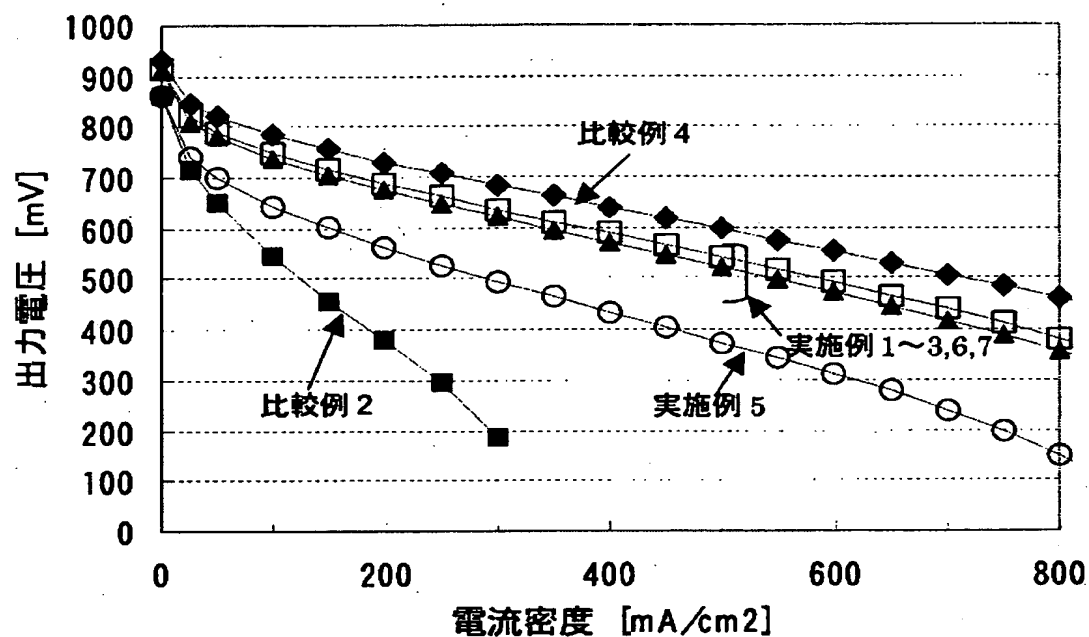
【図 2】

図 2



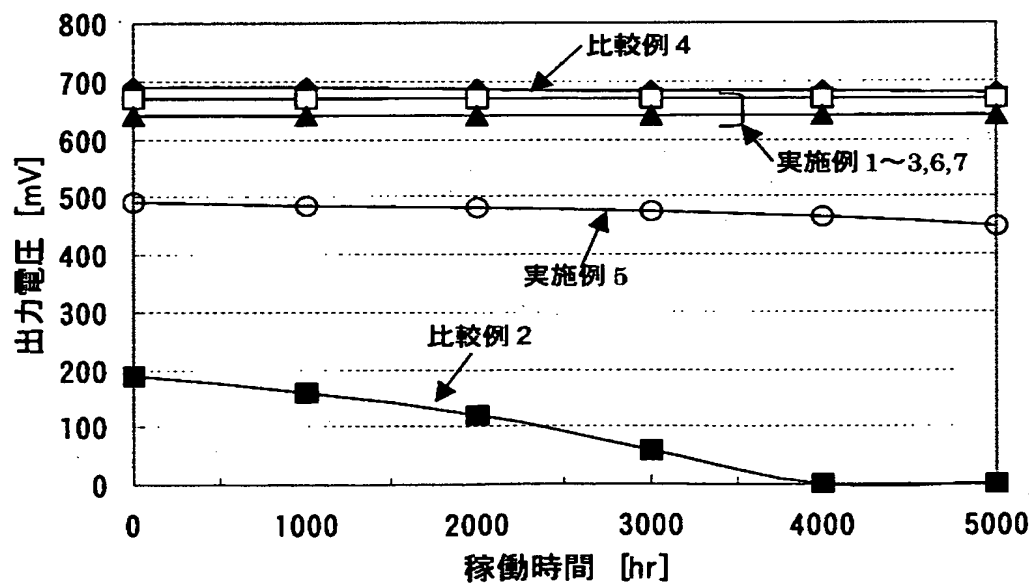
【図 3】

図 3



【図 4】

図 4



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

耐久性に優れた低コスト固体高分子電解質、それを用いた膜、電極触媒被服用溶液、膜／電極接合体及び燃料電池を提供する。

【解決手段】

高分子電解質膜の主面の片面が陽極、他の片面が陰極で挟持された電極触媒膜の形成された電極接合体の陽極側及び陰極側に夫々別個に集電板が密着して設けられ、該集電板の外側表面に前記陽極及び前記陰極へのガス供給通路を有する導電性セパレータが設けられてなる燃料電池において、前記高分子電解質膜はスルホン酸基がアルキレンエーテル結合を介して芳香環と結合したポリアリレンである燃料電池、固体高分子電解質用のイオン交換樹脂、それを用いた電解質膜、電極触媒被覆用膜／電極接合体である。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
氏 名	株式会社日立製作所